

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

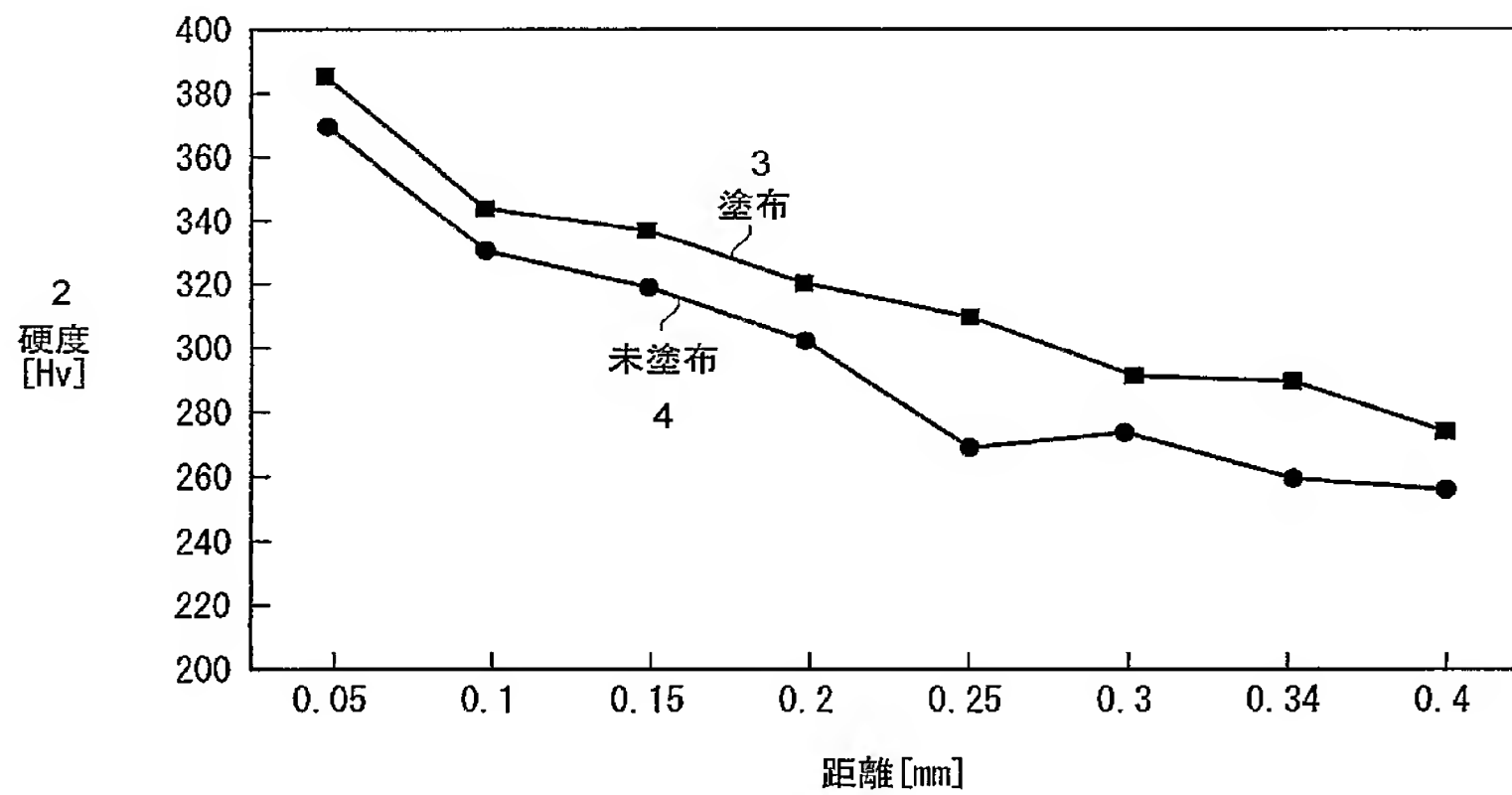
(10) 国際公開番号
WO 2005/075705 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23F 1/00, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001862
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 2 日 (02.02.2005) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 峯村 和男 (MINE-MURA, Kazuo) [JP/JP]; 〒3214346 栃木県真岡市松山町 1 9 本田技研工業株式会社 栃木製作所内 Tochigi (JP). 阿部 栄 (ABE, Sakae) [JP/JP]; 〒3214346 栃木県真岡市松山町 1 9 本田技研工業株式会社 栃木製作所内 Tochigi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 千葉 剛宏, 外 (CHIBA, Yoshihiro et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 2 丁目 1 番 1 号 新宿マインズタワー 1 6 階 Tokyo (JP).
- 特願2004-027475 2004 年 2 月 4 日 (04.02.2004) JP
特願2004-032120 2004 年 2 月 9 日 (09.02.2004) JP

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF METAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 金属材の表面処理方法



1... DISTANCE [mm]
2... HARDNESS [Hv]
3... APPLICATION
4... NO APPLICATION

(57) Abstract: A method for a surface treatment of a metal material, which comprises subjecting a metal material such as an Fe alloy, a Ni alloy and an Al alloy to a heat treatment in the presence of an amino-based resin such as a melamine-formaldehyde resin. The amino-based resin can be caused to be present with the metal material by a method wherein the resin is applied on the surface of the metal material, directly or via a solvent such as water, or wherein the amino-based resin is placed in a container, and the container and the metal material are placed in a heat treatment furnace. The above heat treatment allows a passivated film to disappear from the metal material. Further, a subsequent elevation of temperature and the supply a nitriding gas allows the performance of a nitriding treatment being several times more effective than a conventional treatment, and a subsequent supply of a carburizing agent allows the performance of a carburizing treatment.

(57) 要約: メラミンホルマリン樹脂等のアミノ系樹脂の存在下に、Fe合金、Ni合金、Al合金等の金属材に対して熱処理を施す。アミノ系樹脂は、金属材の表面に直接、又は水等の溶媒を介して塗布すればよい。塗布することに代替して、アミノ系樹脂を容器に収

[続葉有]

WO 2005/075705 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

容し、この容器と金属材とを熱処理炉の中に挿入するようにしてもよい。この熱処理により、金属材から不動態膜が消失する。さらに、続いて昇温し、窒化ガスを流通させれば従来の数倍の窒化処理を施すことができ、浸炭剤を流通させれば浸炭処理を施すことができる。

明 細 書

金属材の表面処理方法

5 技術分野

本発明は、金属材の表面に対して施す表面処理方法に関する。

背景技術

10 ある部材において、所定の別部材が摺接する摺接面には、耐摩耗性や靱性、強度等に優れていることが希求される。このような諸特性を向上させるべく、例えば、ステンレス鋼からなる部材に対して、従来から、浸炭、浸硫、窒化、炭窒化等の様々な表面処理を施すことが提案されている。なお、いずれの処理方法も、部材を高温に保持して行われる。

15 ところで、ステンレス鋼等の鉄族系合金の表面には、空気中の酸素で酸化されることによって自発的に生成した酸化鉄からなる不動態膜が存在する。この不動態膜は、例えば、該ステンレス鋼を窒化处理する際に窒化の進行を妨げ、結果として窒化効率を低下させる傾向にある。

そこで、窒化处理を施す前に不動態膜を除去することが広汎に行われている。この除去処理として、シアン化合物の水溶液等にステンレス鋼を浸漬する湿式法
20 が従来から採用されているが、シアン化合物が有毒物であるため、作業者に負担が生じるとともに、除害機構を設置する必要があるという不都合がある。また、使用後の廃液を適切な方法で処理しなければならない。

このような不具合を回避するべく、機械研磨によって不動態膜を除去することや、フッ素を含む反応ガス雰囲気中で加熱処理を行うこと等、いわゆる乾式法が
25 特開平 5-263278 号公報、特開平 7-54123 号公報にそれぞれ提案されている。しかしながら、特開平 5-263278 号公報記載の方法では、ワークを所望の形状にすることが困難である。一方、特開平 7-54123 号公報記載の方法には、フッ素ガスが有毒物であるために除害機構を設置しなければなら

ず、このために設備投資が高騰するという不具合がある。また、有毒物を使用するため、作業環境が安全であるとは言い難い側面がある。

そこで、特公平 2-2945 号公報に提案されているように、乾式法の 1 種である水素スパッタリングを採用することが想起される。この場合、水素ガスと窒素ガスの混合ガスを処理炉内に導入し、処理炉を陽極、補助電極を陰極、ワークを中立としてグロー放電を生起させ、これにより生じる水素イオンとアンモニアイオンとで不動態膜が還元除去される。

しかしながら、特公平 2-2945 号公報記載の方法には、Cr や Ni 等の含有量が高い鋼材等、ある種の鋼材においては水素イオンやアンモニアイオンのワークに対する浸透・拡散深さが小さく、このために不動態膜の除去が不十分となるという不具合がある。従って、その後に実施されるプラズマ窒化によって形成される化合物層の厚みが不均一となったり、場合によっては、化合物層が形成されない部位が発生することが懸念される。

本発明の一般的な目的は、金属材の表面に存在する不動態膜を、該金属材の材質に関わらず容易且つ簡便に除去することが可能であり、しかも、安全な環境下で実施することが可能な金属材の表面処理方法を提供することにある。

本発明の主たる目的は、不動態膜を除去した後、窒化又は炭化等の各種表面処理を続けて実施することが可能な金属材の表面処理方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、様々な金属材の硬度を内部まで向上させることが可能であり、しかも、安全な環境下で容易且つ簡便に実施することができる金属材の表面処理方法を提供することにある。

発明の開示

本発明の一実施形態によれば、金属材を加熱して表面を処理する表面処理方法であって、

前記金属材に対し、アミノ系樹脂が存在する場で加熱処理を施して不動態膜を除去する金属材の表面処理方法が提供される。

アミノ系樹脂の存在下に加熱処理を行うと、アミノ系樹脂が熱分解を起こして

C、N、Hが遊離する。この遊離C、N、HとOが関与して生成したHCNやNOが不動態膜を攻撃することにより、最終的に、不動態膜が消失する。すなわち、本発明によれば、アミノ系樹脂の存在下に金属材を加熱処理するという極めて簡便な作業により、該金属材の表面に存在する不動態膜の略すべてを容易に除去することができる。

しかも、製品安全データシートによれば、アミノ系樹脂には毒性がない。このため、安全な環境下で作業を行うことができる。なお、HCNの生成量は数千ppmと僅かであり、また、排ガス燃焼時に即座に窒素と炭酸ガスに分解するので、除害設備を設ける必要は特にならない。

ここで、不動態膜の消失は、例えば、窒化処理や浸炭処理を行う温度まで昇温する間の昇温過程においても進行する。すなわち、本発明によれば、窒化処理や浸炭処理等の各種表面処理を行う際の昇温過程で不動態膜を消失させることができる。従って、不動態膜を除去するための温度保持プロセスを行う必要がない。このため、不動態膜を除去することに伴って各種表面処理の効率が低下することも特にならない。

なお、アミノ系樹脂は、熱分解を起こして気相となり、金属材の周囲に雰囲気ガスとして存在する。

アミノ系樹脂は、例えば、金属材の表面に塗布すればよい。その後、窒化処理や浸炭処理等の表面処理を施せば、アミノ系樹脂が存在しない場で表面処理が施された金属材に比して高い硬度及び厚みの大きな硬化層を有する種々の金属材を迅速に得ることができる。すなわち、不動態膜を容易且つ簡便に、しかも、迅速に除去することが可能である。

この場合、アミノ系樹脂を、溶媒を介して金属材の表面に塗布することが好ましい。これにより塗布ムラが生じ難くなるので、不動態膜を略均等に除去することができるからである。

塗布することに代替して、アミノ系樹脂を、金属材とともに熱処理炉内に収容して熱処理を施すようにしてもよい。この場合においても、不動態膜を容易且つ簡便に、しかも、安全な作業環境下で除去することができる。

ここで、アミノ系樹脂とは、アミノ基とホルムアルデヒドとを重縮合させることによって得られる樹脂を指称する。その代表的な例としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂又はホルマリン樹脂を挙げることができる。

5 一方、表面処理を施す金属材の好適な例としては、F e 合金、N i 合金、A l 合金、C u 合金又はZ n 合金を挙げることができる。

本発明においては、上記のようにして不動態膜を除去した後、続いて、金属材の表面に硬化層ないし化合物層を形成して前記金属材の表面を改質することもできる。又は、不動態膜を除去すると同時に金属材の表面に硬化層ないし化合物層を形成するようにしてもよい。

10 アミノ系樹脂の存在下に熱処理が施された金属材では、アミノ系樹脂が存在しない条件下で熱処理が施された金属材に比して硬度が向上する。しかも、硬度が向上する領域がより内部まで及ぶ。なお、本発明においては、アミノ系樹脂の存在下に熱処理を施せばよく、使用するガスの種類やその比率、反応温度、反応時間等を厳密に制御する必要も特にない。そして、本発明によれば、様々な種類の
15 金属材の硬度を向上させることが可能である。

このように、本発明によれば、アミノ系樹脂の存在下に熱処理を行うという簡便且つ容易な作業を行うことによって、アミノ系樹脂が存在しない条件下で熱処理が施された金属材に比して硬度が向上する。しかも、硬度が向上する領域がより内部まで及ぶ。

20 硬度が優れる金属材は、耐摩耗性や強度に優れる。すなわち、本発明に係る金属材表面処理方法によれば、摩耗し難く且つ高強度の金属材が得られる。

改質処理としては、例えば、窒化処理を挙げることができる。この場合、熱処理の際にアンモニアガスやR Xガス等を流通させればよい。

又は、熱処理の際に浸炭性ガスを流通させるようにしてもよい。この場合、金属材に対して浸炭処理を施すことができる。
25

図面の簡単な説明

図1は、不動態膜が除去されて窒化処理が施された鋼材と、通常の窒化処理が

施された鋼材において、表面からの距離とビッカース硬度との関係を示すグラフである。

図2は、アミノ系樹脂が未塗布の状態ですガス軟窒化処理が施された30Ni15Cr材の表層部における化合物層を示す断面の光学顕微鏡写真（倍率400倍）である。

図3は、不動態膜が除去された後にガス軟窒化処理が施され、これにより30Ni15Cr材に形成された化合物層を示す光学顕微鏡写真（倍率400倍）である。

図4は、不動態膜が除去されて浸炭処理が施された鋼材と、通常の浸炭処理が施された鋼材において、表面からの距離とビッカース硬度との関係を示すグラフである。

図5は、クランクシャフト及びエンジンバルブの材質、メラミン樹脂の存在下でガス軟窒化処理を施した後の化合物層又は窒化物層の厚さ、表面硬度、拡散層深さを、メラミン樹脂が存在しない条件下でガス軟窒化処理を施した場合と対比して示す図表である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る金属材の表面処理方法につき好適な実施の形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。

本実施の形態に係る表面処理方法は、金属材の表面にアミノ系樹脂を塗布する第1工程と、アミノ系樹脂が塗布された金属材を加熱処理する第2工程とを有する。なお、はじめに、該金属材に対し、アンモニアガスとRXガスの混合ガスによるガス軟窒化処理を行う場合を例示して説明する。

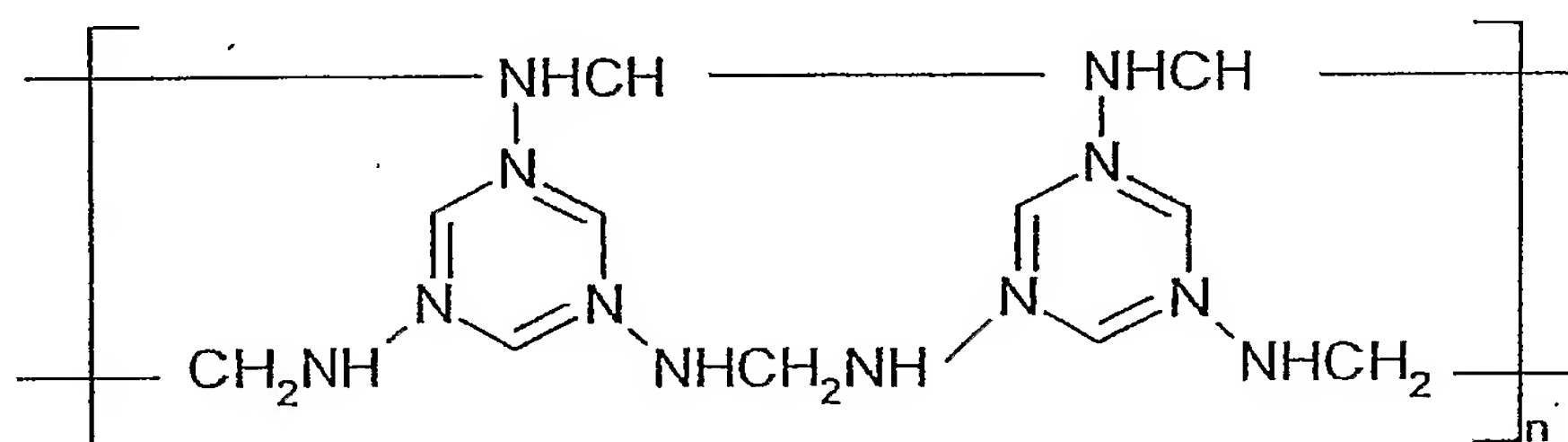
まず、金属材としては、その表面に酸化物からなる不動態膜が存在する部材が選定される。ここで、不動態膜は、通常、該金属材が空気中の酸素で酸化されることによって自発的に生成する。

この種の金属材としては、Fe合金又はNi合金からなる部材が例示される。Fe合金からなる部材は、特に限定されるものではないが、Crを含有する鋳鉄

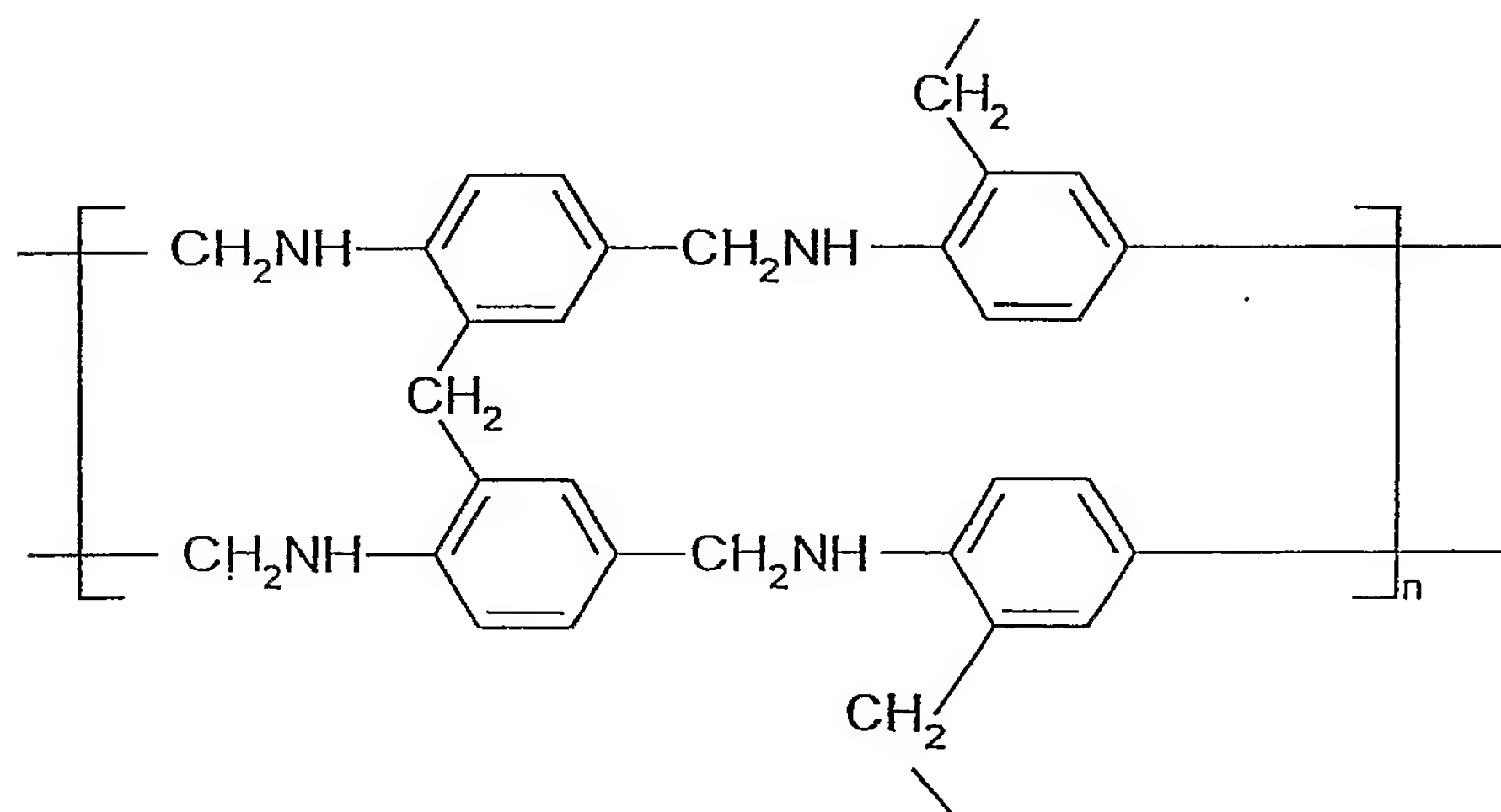
製部材や鋼材製部材、より具体的には、自動車の内燃機関を構成するクランクシャフトが好適な例として挙げられる。また、Ni合金からなる部材も特に限定されるものではないが、30Ni15Cr材等と表記されるいわゆるスーパーアロイからなるエンジンバルブを例示することができる。勿論、75Ni15Cr材等であってもよい。

一方のアミノ系樹脂とは、アミノ基 ($-NH_2$) とホルムアルデヒドとを重縮合させることによって得られる樹脂を指称し、その代表的なものとしては、下記の構造式 (1) に示されるメラミン樹脂、構造式 (2) に示される尿素樹脂、構造式 (3) に示されるアニリン樹脂、ホルマリン樹脂等が挙げられる。なお、このようなアミノ系樹脂は、固形状又は粉末状で市販されている。

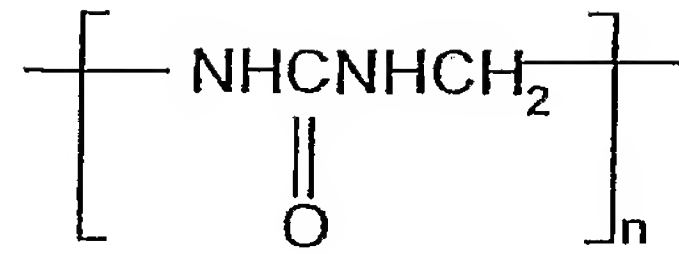
構造式 (1)



構造式 (2)



構造式 (3)



5

代表的な例としては、組成式が $(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_9)_n$ で表されるメラミンホルマリン樹脂が挙げられる。

第1工程において、上記したようなアミノ系樹脂の粉末を前記金属材の表面に直接塗布するようにしてもよいが、水等の溶媒に粉末を分散させて懸濁液を調製し、この懸濁液を塗布することが好ましい。これにより、塗布ムラが生じることを回避することができ、結局、形成される化合物層の厚み等を略均等にすることができるからである。

塗布は、刷毛を使用する刷毛塗り法によって行えばよい。勿論、刷毛塗り法以外の公知の塗布技術を採用するようにしてもよい。

次に、アミノ系樹脂が直接、好ましくは懸濁液を介して塗布された金属材を、第2工程において、熱処理炉で加熱処理する。具体的には、金属材を熱処理炉に収容した後、該熱処理炉を昇温すればよい。

熱処理炉を昇温する過程で、アミノ系樹脂が分解し始める。これによりアミノ系樹脂に含まれるC、N、Hが遊離し、この遊離したC、N、HによってHCNが形成される。Oが関与した場合には、NOもさらに生成する。不動態膜は、これらHCN又はNOから攻撃されることによって除去され、最終的に消失する。なお、HCNの生成量は数千ppm程度であり、しかも、金属材の加熱処理に伴って燃焼する。このため、除害設備を設ける必要は特にない。

このように、本実施の形態によれば、アミノ系樹脂を金属材に塗布し、その後に該金属材を加熱処理するという極めて簡便な作業により、該金属材の表面に存在する不動態膜の略すべてを容易に除去することができる。その上、熱処理炉等の既存の設備を活用することができるため、特段の設備投資が必要となることも

ない。

しかも、アミノ系樹脂には毒性がないので、安全な環境下で作業を行うことができる。

5 なお、この過程中、分解したアミノ系樹脂は最終的に気相となり、雰囲気ガスとして熱処理炉内に存在する。

10 ここで、本実施の形態においては、不動態膜の除去処理に引き続いて金属材の窒化処理を行う。すなわち、昇温を続行して所定の温度に到達させ、アンモニアガスとRXガスの混合ガスを流通させながら、該温度を一定時間保持する。温度及び保持時間は、金属材の種類にもよるが、例えば、600℃で2.5時間保持するようにすればよい。この熱処理において、アミノ系樹脂から遊離したNや、アンモニアガスのNにより、露呈した金属材の表面が窒化される。この際、不動態膜が既に消失しているため、Nが不動態膜を通過する必要がない。このため、窒化処理に要する時間を短縮することができるとともに、熱エネルギーを低減することができる。

15 しかも、窒化処理を行う昇温過程中で不動態膜を除去することができるので、不動態膜を除去するために一定温度で保持する等の特別の熱処理プロセスを行う必要もない。従って、不動態膜をアミノ系樹脂で除去することに伴って窒化処理の効率が低下することもない。

20 Nは、金属材の表面から内部へと浸透・拡散し、これにより化合物層が形成される。この化合物層の厚み、換言すれば、金属材中における窒素の拡散距離は、アミノ系樹脂が存在しないことを除いては同一条件下でガス軟窒化処理を行った場合に比して著しく大きくなる。すなわち、アミノ系樹脂の存在下に不動態膜を除去し、その後に窒化処理を施した場合、化合物層の厚みを大きくすることができ、その結果、金属材を内部まで硬化することができる。

25 具体的には、S48Cベース鋼からなるクランクシャフトでは、通常のガス軟窒化処理によって形成される化合物層の厚みが約15μmであるのに対し、メラミンホルマリン樹脂を使用した本実施の形態によれば、化合物層の厚みを約25μmとすることができる。すなわち、通常のガス軟窒化処理が施されたクランク

シャフトに比して内部まで硬度が高いクランクシャフトが得られる。

ここで、通常のガス軟窒化処理が施された鋼材と、メラミンホルマリン樹脂が塗布された後にガス軟窒化処理が施された鋼材とにおいて、表面から内部に指向して測定されたビッカース硬度を図1に示す。なお、測定時の圧子の押圧荷重は
5 300gである。この図1から、メラミン樹脂を塗布することによって、鋼材、ひいては金属材の硬度を表面から内部にわたって向上させることができることが明らかである。

なお、金属材がFe合金である場合、本実施の形態において、電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）で熱処理後のFe合金の観察を行うと、緻密なマルテンサイトが生成していることが認められる。
10

また、30Ni15Cr材からなるエンジンバルブの表面に窒化処理を施すには、プラズマ窒化処理以外の手法では困難である。例えば、ガス軟窒化処理を施すと、図2に示すように、化合物層は点在して形成されるのみであり、その厚みは最大でも3.75 μ m程度である。しかしながら、メラミンホルマリン樹脂を使用した本実施の形態によれば、アンモニアガスとRXガスの混合ガスを流通させながら、600℃で2.5時間にわたって熱処理するという容易且つ簡便な方法によって、図3に示すように、化合物層をエンジンバルブの表面全体にわたって設けることができる。しかも、その厚みは、約37.5 μ mと未塗布の場合の約10倍にも及ぶ。さらに、窒化処理が困難な金属材、例えば、75Ni15Cr材であっても、同一条件の熱処理で厚み約5 μ mの化合物層を得ることができる。
15
20

このように、本実施の形態によれば、アミノ系樹脂を直接、又は溶媒を介して金属材の表面に塗布した後に加熱処理を行うことにより、該金属材の不動態膜の略すべてを容易且つ簡便に除去することができる。このため、該金属材に対して窒化処理を施すと、窒化の度合いが略均等となる。すなわち、化合物層の厚みが不均一となることや、化合物層が形成されない部位が発生することが回避されるとともに、化合物層の厚みが大きく、このために内部まで硬度が高い金属材を得ることができる。
25

その上、本実施の形態においては、フッ酸等で酸化物膜を除去する等の予備処理を行う必要がない。このため、安全な環境下で作業を行うことができるという利点がある。

次に、第2実施形態に係る表面処理方法につき、不動態膜を除去した後に浸炭剤を流通させて浸炭を行う場合を例示して説明する。

第2実施形態では、先ず、前記第1実施形態の第1工程と同一の作業が営まれる。すなわち、金属材の表面にアミノ系樹脂が塗布される。

次に、第1実施形態の第2工程でアンモニアガスを流通させることに代替し、浸炭性ガスが流通される。浸炭性ガスとしては、ガス浸炭で一般的に使用されるガス、例えば、プロパンガス、ブタンガス、RXガス、又はいわゆるエンリッチガスを使用すればよい。

浸炭処理を行う場合、熱処理条件は、例えば、920～950℃で1.5時間保持するように設定することができる。その後、850℃で1時間保持して焼入れ処理を行うようにすればよい。

浸炭は、金属材中を炭素が拡散することによって進行する。特に、金属材がFe合金である場合、浸炭が迅速に進行する。

このようにして浸炭処理が施された金属材では、アミノ系樹脂が塗布されることなく浸炭処理された金属材に比して炭素の拡散距離、換言すれば、有効硬化層の厚みが大きくなる。具体的には、アミノ系樹脂が塗布されることなく浸炭処理された金属材における有効硬化層の厚みが0.5mm程度であるのに対し、メラミンホルマリン樹脂が塗布されて不動態膜が除去され、次いで浸炭が行われることによって得られた金属材における有効硬化層の厚みは、1.6mm程度と著しく大きくなる。

アミノ系樹脂が塗布されることなく浸炭処理が施された鋼材と、メラミンホルマリン樹脂が塗布された後に浸炭処理が施された鋼材とにおいて、表面から内部に指向して測定されたビッカース硬度を図4に示す。圧子の測定時の押圧荷重は、上記と同様に300gとした。この図4から、メラミン樹脂を塗布した浸炭処理においても、鋼材の硬度を表面から内部にわたって著しく向上させることができ

ることが諒解される。

浸炭処理された鋼材のE P M A観察を行うと、有効硬化層全域にわたってNが存在すること、すなわち、炭窒化物が生成しているとともに、緻密なマルテンサイトが生成していることが認められる。

- 5 また、アミノ系樹脂を金属材の表面に塗布することに代替して、アミノ系樹脂を容器に収容した後、該容器を金属材とともに熱処理炉内に挿入するようにしてもよい。すなわち、本発明においては、加熱処理時にアミノ系樹脂が熱処理炉内に存在すればよく、金属材の表面に塗布する必要は特にない。

- 10 アミノ系樹脂を熱処理炉内に収容する場合には、アミノ系樹脂の量を金属材1 k g当たり1～10％程度とすればよい。例えば、金属材が10 k gであれば、1～10％／k gのアミノ系樹脂を容器に収容して熱処理炉内に配置すればよい。

- 15 具体的には、金属材が75 N i 15 C r材からなるエンジンバルブである場合、該エンジンバルブの質量の5％のメラミン樹脂を熱処理炉内に挿入し、昇温した後、540℃で2時間保持してプラズマ窒化処理を施すことにより、厚み約5 μ mの化合物層を設けることができる。

- 20 また、アミノ系樹脂の存在下に行われる表面処理は、窒化処理又は浸炭処理に限定されるものではなく、その他の表面処理を行うこともできる。例えば、アミノ系樹脂を鋼材の表面に塗布した後、該鋼材に対して高周波焼入れ処理を施すようにしてもよい。アミノ系樹脂が塗布されない状態で高周波焼入れが施された鋼材における有効硬化層の厚みが9 mm程度であるのに対し、メラミンホルマリン樹脂を鋼材の表面に塗布した場合、有効硬化層の厚みは11 mm程度と、塗布しない場合に比して大きくなる。その他、浸硫処理を行うようにしてもよい。

- 25 このように、本実施の形態によれば、様々な種類の金属材の表面から容易且つ簡便に不動態膜を除去することができる。しかも、いずれの場合にもアミノ系樹脂の存在下に加熱処理を施せばよく、使用するガスの種類やその比率、反応温度、反応時間等を厳密に制御する必要は特にない。

また、各種のアミノ系樹脂には、製品安全データシートから諒解される通り毒性がない。従って、安全な環境下で作業を実施することができる。

なお、上記した実施の形態においては、不動態膜を除去した後に各種の表面処理を施すようにしているが、不動態膜を除去しながら表面処理を行うようにしてもよい。

実施例 1

- 5 クランクシャフト及びエンジンバルブを図 5 に示す金属材から作製し、メラミン樹脂を熱処理炉内に配置した状態で、該クランクシャフト及びエンジンバルブに対し、600℃、2時間の条件下でガス軟窒化処理を施した。また、比較のため、メラミン樹脂を熱処理炉内に配置しなかったことを除いては同一条件下でガス軟窒化処理を行った。メラミン樹脂の存在下でガス軟窒化処理を施したクランクシャフト及びエンジンバルブにおける化合物層又は窒化物層の厚さ、表面硬度、クランクシャフトにおいては拡散層深さを、メラミン樹脂が存在しない条件下でガス軟窒化処理を施したクランクシャフト及びエンジンバルブの倍数として図 5 に併せて示す。この図 5 から、メラミン樹脂の存在下で窒化処理を行うことにより化合物又は窒化物の厚さや表面硬度を大きくすることができることが明らかである。このことは、メラミン樹脂の存在下に熱処理を行うと不動態膜が容易に消失させ、種々の金属材の硬度を内部まで向上させることを意味する。
- 10
- 15

産業上の利用可能性

- 20 本発明によれば、アミノ系樹脂が存在する場で金属材に対して加熱処理を施すようにしている。このような簡便な作業を行うことにより、安全な作業環境下で種々の金属材の表面に存在する不動態膜を容易に除去することができる。このため、同時に又はその後、例えば、窒化処理を行えば、略均一な厚みの化合物層を金属材の略全表面に形成することができる。

請求の範囲

1. 金属材を加熱して表面を処理する表面処理方法であって、
前記金属材に対し、アミノ系樹脂が存在する場で加熱処理を施して不動態膜を
5 除去することを特徴とする金属材の表面処理方法。
2. 特許請求の範囲第1項記載の表面処理方法において、アミノ系樹脂を前記
金属材の表面に塗布して加熱処理を施すことを特徴とする金属材の表面処理方法。
- 10 3. 特許請求の範囲第2項記載の表面処理方法において、アミノ系樹脂を、溶
媒を介して前記金属材の表面に塗布することを特徴とする金属材の表面処理方法。
4. 特許請求の範囲第1項記載の表面処理方法において、アミノ系樹脂を、前
記金属材とともに熱処理炉内に収容して加熱処理を施すことを特徴とする金属材
15 の表面処理方法。
5. 特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の表面処理方法にお
いて、前記アミノ系樹脂として、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂又はホ
ルマリン樹脂を使用することを特徴とする金属材の表面処理方法。
20
6. 特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の表面処理方法にお
いて、加熱処理に続き、金属材の表面に硬化層ないし化合物層を形成して前記金
属材の表面を改質することを特徴とする金属材の表面処理方法。
- 25 7. 特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の表面処理方法にお
いて、加熱処理を行いながら金属材の表面に硬化層ないし化合物層を形成して前
記金属材の表面を改質することを特徴とする金属材の表面処理方法。

8. 特許請求の範囲第6項又は第7項記載の表面処理方法において、窒化又は浸炭を行うことを特徴とする金属材の表面処理方法。

FIG. 1

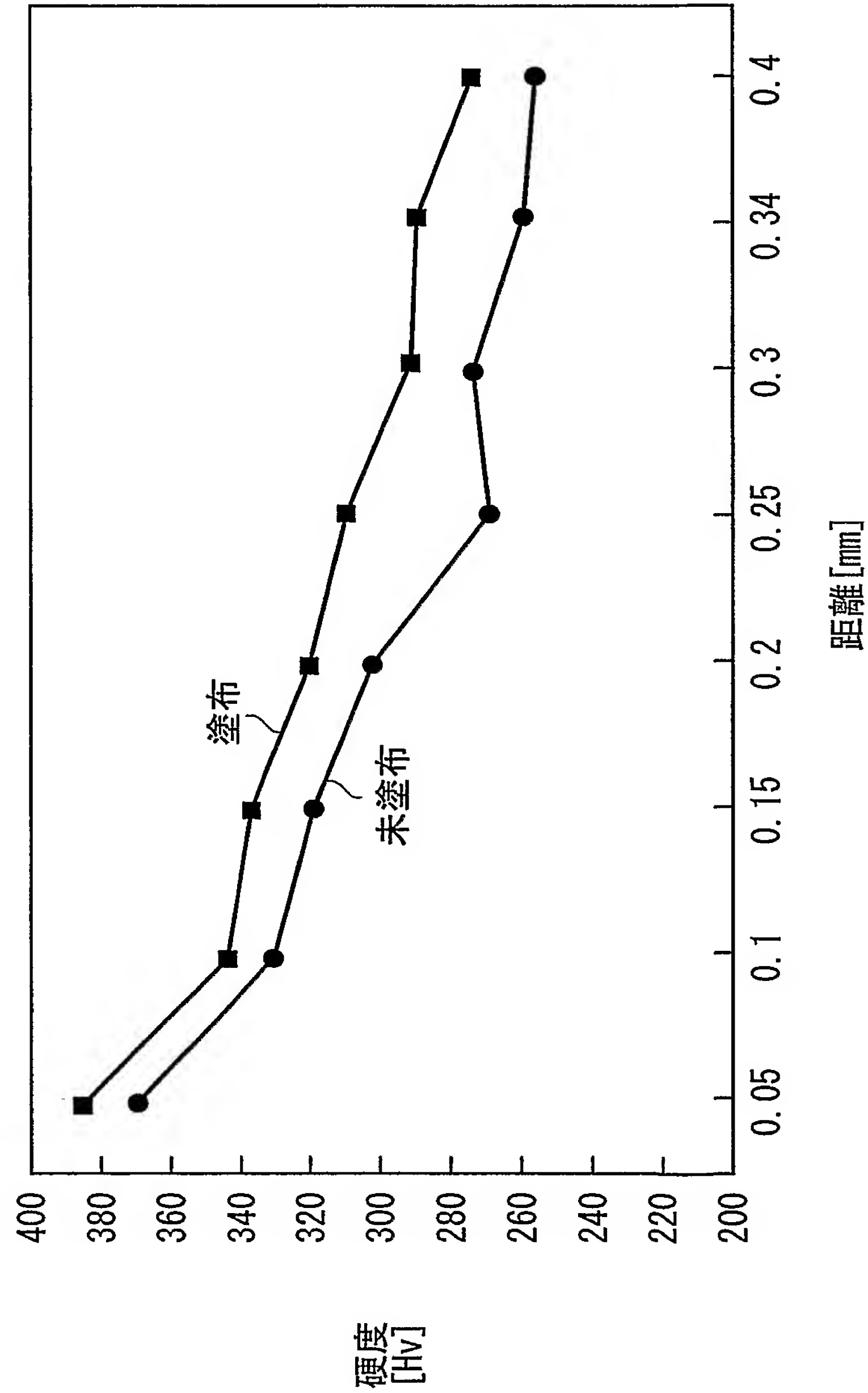
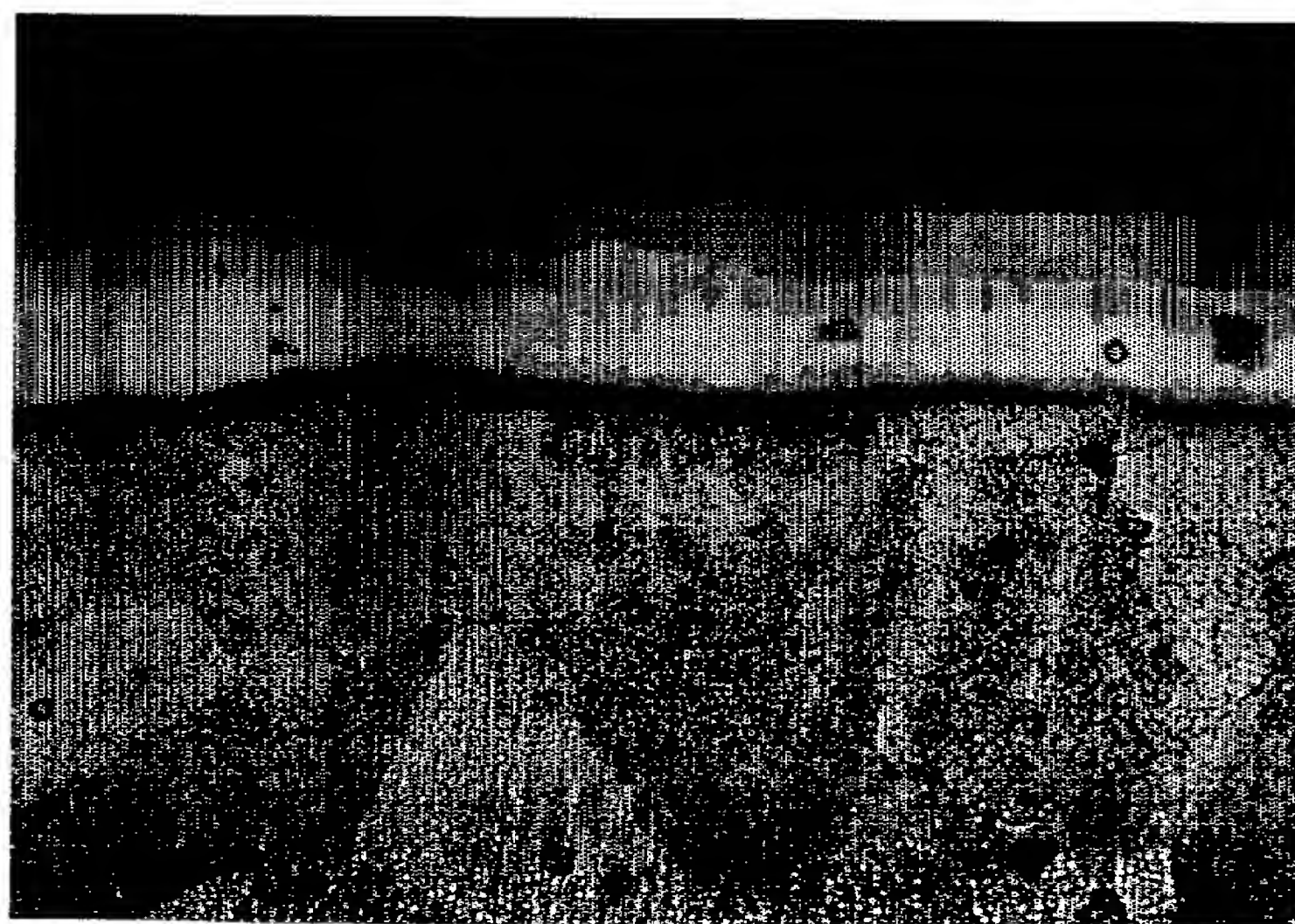


FIG. 2



FIG. 3



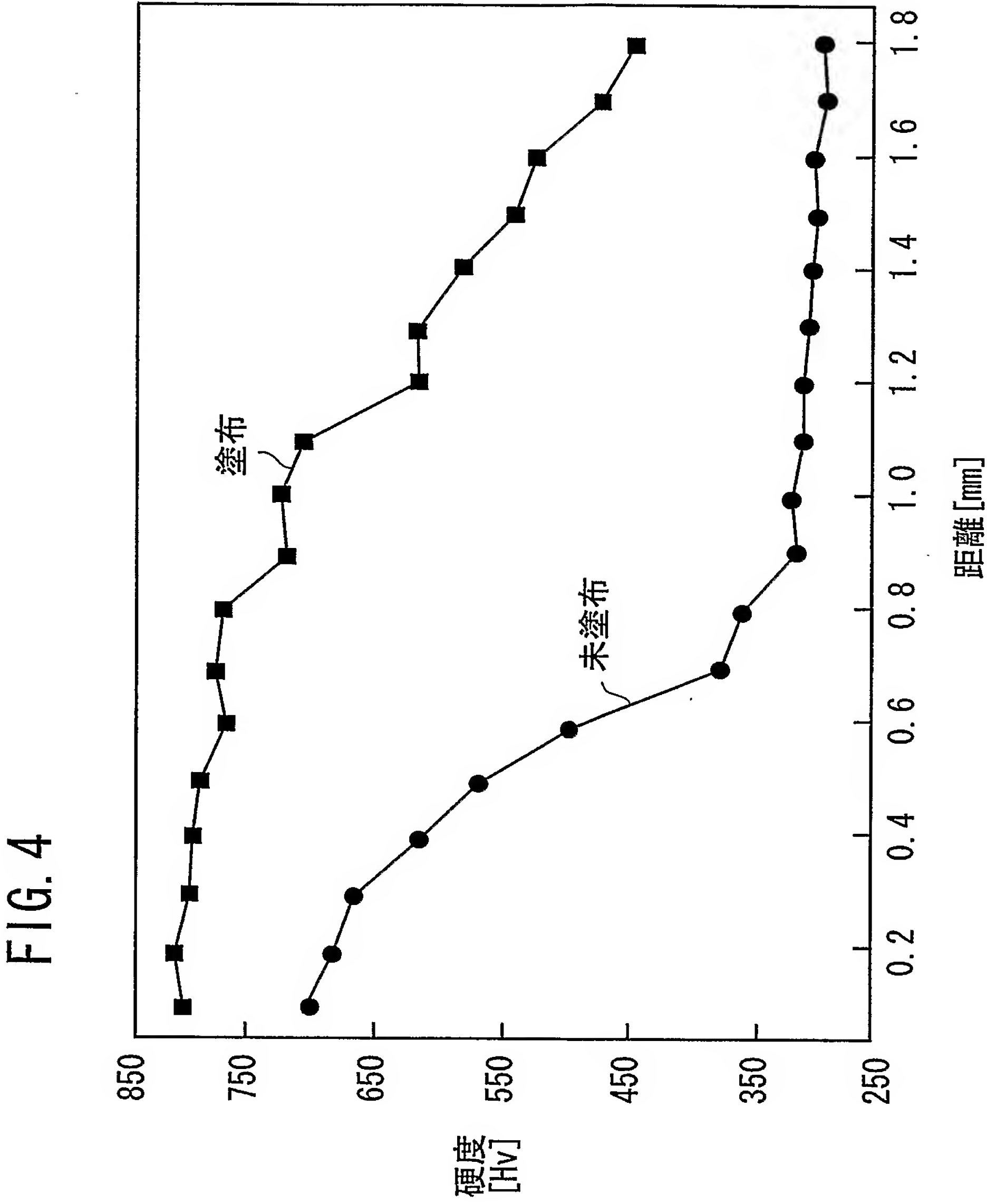


FIG. 5

	部材	材質	化合物層 又は 窒化物層の 厚さ (倍)	表面硬度 (倍)	拡散層の 深さ (倍)
ガス軟窒化 (600°C × 2hr)	クランク シャフト	S40C	1.6	1.2	1.4
	エンジン バルブ	NCF3015	7.5	1.6	—
		NCF6018	5	1.9	—
		NCF440	2	1.6	—
		SKH51	1.1	1.1	—
		SUH11	2	1.2	—

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23F1/00, C21D1/06, C23C8/30, 8/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ 23F1/00, C21D1/06, C23C8/30, 8/76

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-091892 A (Tadaharu KAGAYA), 25 March, 2004 (25.03.04), Par. Nos. [0036], [0053], [0054] (Family: none)	1, 4-8
A	JP 10-018017 A (Daido Hoxan Inc.), 20 January, 1998 (20.01.98), Par. No. [0029] (Family: none)	1-8
A	JP 09-071853 A (Daido Hoxan Inc.), 18 March, 1997 (18.03.97), Par. No. [0010] (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2005 (17.05.05)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C23F1/00, C21D1/06, C23C8/30, 8/76		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C23F1/00, C21D1/06, C23C8/30, 8/76		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2004-091892 A (加賀谷 忠治) 2004. 03. 25, 【0036】、【0053】、 【0054】 (パテントファミリーなし)	1, 4-8
A	JP 10-018017 A (大同ほくさん株式会社) 1998. 01. 20, 【0029】 (パ テントファミリーなし)	1-8
A	JP 09-071853 A (大同ほくさん株式会社) 1997. 03. 18, 【0010】 (パ テントファミリーなし)	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17. 05. 2005	国際調査報告の発送日 31. 5. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小柳 健悟 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 3232